

51

Int. Cl. 2:

**B 01 D 53/14**

B 01 D 53/34

19

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES**



**PATENTAMT**

**DE 27 02 583 A 1**

11

# **Offenlegungsschrift**

**27 02 583**

21

Aktenzeichen:

P 27 02 583.8

22

Anmeldetag:

22. 1. 77

43

Offenlegungstag:

27. 7. 78

31

Unionspriorität:

22 33 31

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Entfernung von Schwefeldioxid aus Abluft

61

Zusatz zu:

P 26 23 963.4

71

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

72

Erfinder:

Germerdonk, Rolf, Dr.-Ing. Dr., 5072 Schildgen; Jonas, Adam,  
5653 Leichlingen

**DE 27 02 583 A 1**

Patentansprüche:

2702583

1) Verfahren zur Entfernung von Schwefeldioxid aus Schwefeldioxid-haltigen Gasen auf Konzentrationen unter 0,1 Vol.-% durch Absorption in einer gepufferten, wäßrigen Lösung organischer Säuren mit anschließender Regenerierung der Absorptionslösung durch thermische Behandlung in mehreren Stufen, wobei

- a) die Gase in einem oder mehreren Wäschern bei Temperaturen um etwa 0 bis 50°C mit einer wäßrigen auf einen pH-Bereich von etwa 2,8 bis 9 abgepufferten Dicarbonsäurelösung, die eine Konzentration von etwa 10 - 95 % der Sättigungskonzentration besitzt, gewaschen werden,
- b) anschließend aus der Waschlösung das gelöste Schwefeldioxid bei Temperaturen zwischen etwa 50°C und dem Siedepunkt der Waschlösung abgetrieben wird und
- c) die so regenerierte Waschlösung nach Abkühlen auf Temperaturen um etwa 0 bis 50°C zur erneuten Schwefeldioxid-Absorption im Kreislauf zurückgeführt wird,

nach Patentanmeldung P 26 23 963.4, dadurch gekennzeichnet, daß solche Gase, die mehr als 20 Vol.-% SO<sub>2</sub> enthalten, einer Behandlung nach den Stufen a bis c unterworfen werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als wäßrige Lösung organischer Säuren eine Lösung von Phthalsäure, Maleinsäure, Malonsäure, Glutarsäuren in jeder beliebigen Mischung oder einzeln verwendet wird.

Le A 17 828

809830/0281<sup>14</sup>

ORIGINAL INSPECTED

509 Leverkusen, Bayerwerk

Je/Scho

21. Jan. 1977

Verfahren zur Entfernung von Schwefeldioxid aus Abluft  
(Zusatz zu Patentanmeldung P 26 23 963.4)

---

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine weitere Ausgestaltung des Verfahrens zur Entfernung von Schwefeldioxid aus Abluft gemäß Patentanmeldung P 26 23 963.4.

Die Patentanmeldung P 26 23 963.4 betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Schwefeldioxid aus Abluft oder Abgas und die Wiedergewinnung des Schwefeldioxids in konzentrierter Form durch Austreiben aus einem Absorptionsmittelkreislauf von wäßrigen Dicarbonsäurelösungen.

Es sind Verfahren bekannt, in denen die Entfernung von Schwefeldioxid aus Abluft - oder Abgasströmen beschrieben wird. Das  $\text{SO}_2$  fällt jedoch mit so geringen Konzentrationen an, daß eine direkte Wiedergewinnung oder Weiterverarbeitung zu Nutzchemikalien nicht möglich ist. Die Mengen an schwefelhaltigen Stoffe, die auf Grund dieser Abluftreinigungsverfahren anfallen, werden immer größer und es ist nicht immer möglich, eine geeignete Verwendungsmöglichkeit für diese Stoffe zu finden, da praktisch nur reines  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder Elementarschwefel gut weiterverwertet werden können. Verfahren, bei denen das

Schwefeldioxid zu nicht mehr weiter verwertbaren Stoffen umgesetzt wird, erscheinen wegen der Deponie- und/oder Abwasserprobleme, die solche Stoffe bewirken, als Dauerlösung problematisch. Die Verfahren, bei denen die erwähnten Nutzchemikalien aus dem Abfallschwefeldioxid gewonnen werden, gewinnen daher sowohl aus wirtschaftlichen als auch aus Umweltschutzgründen immer größere Bedeutung. Interessant sind insbesondere solche Verfahren, bei denen nur geringe Mengen an Zusatzchemikalien verbraucht werden, die wenige Abfallstoffe liefern und die wenig Energie verbrauchen.

Ein - in diesem Sinne vorteilhaftes - Verfahren arbeitet mit wäßrigen Lösungen organischer Stoffe, (vgl. DRP 606 447, 645 879, 660 286, 621 760, 623 018, US-PS 2 295 587, 2 399 013 und GB-PS 371 888) die eine starke Temperaturabhängigkeit des  $\text{SO}_2$ -Partialdruckes über der Lösung aufweisen. Mit solchen Absorptionslösungen wird das Schwefeldioxid aus dem zu reinigenden Abgas, meist im Gegenstrom, bei niedrigen Temperaturen, zum Beispiel  $20^\circ\text{C}$ , ausgewaschen. Die mit Schwefeldioxid beladene Lösung wird dann erwärmt, z.B. auf ca.  $100^\circ\text{C}$ , wobei Schwefeldioxid und Wasserdampf entweichen. Durch Abkühlen des  $\text{SO}_2$ -Wasserdampf-Gemisches erhält man so konzentriertes Schwefeldioxid mit weniger als 5 Vol% Wasserdampf, das weiterverarbeitet werden kann, z.B. auf Schwefelsäure. Die nach dem Abtreiben weitgehend schwefeldioxidfreie Lösung wird abgekühlt und dann im Kreislauf wieder zum Auswaschen der zu reinigenden Abluft verwendet. Die Auswahl geeigneter organischer Stoffe für dieses Verfahren wird beschränkt durch die Forderung nach

- a) verschwindend kleinem Eigendampfdruck, um die zu reinigenden Abgase nicht mit organischen Stoffen zusätzlich zu beladen und die Chemikalienverluste klein zu halten;

- b) großer Absorptionskapazität der Waschlösung;
- c) ausreichend niedrigem  $\text{SO}_2$ -Partialdruck der regenerierten Lösung nach dem Abkühlen, um die Forderung nach geringer Restbeladung an  $\text{SO}_2$  der zu reinigenden Abluft zu erfüllen;
- d) chemischer und thermischer Beständigkeit, sowie geringer Bildung unerwünschter Stoffe bei der Absorption oder der Regeneration;
- e) Wirtschaftlichkeit und Verfügbarkeit in großen Mengen.

Die z.B. in der GB-Patentschrift 400 998 vorgeschlagene, mit Natronlauge abgepufferte wäßrige Lösung besitzt den wirtschaftlichen Nachteil der Verwendung von Zitronensäure und ein merklicher Anteil des bei der Absorption zwischenzeitlich gebildeten Sulfits wird zu Sulfat oxidiert. Aufgrund dieser Sulfatbildung muß ständig Natronlauge zur Einhaltung des zur ausreichenden  $\text{SO}_2$ -Absorption erforderlichen pH-Wertes nachgespeist werden, außerdem muß das Sulfat aus der Lösung entfernt werden.

In neuerer Zeit hat ein modifiziertes Citrat-Verfahren (S.Vasan, Chemical Engineering Program, 71 (1975) 5, S. 61 - 65) Interesse gefunden, bei dem das Schwefeldioxid aus der Absorptionslösung, einer wäßrigen, gepufferten Zitronensäurelösung, nicht durch Erhitzen abgetrieben, sondern durch nachfolgendes Einleiten von Schwefelwasserstoff in diese Lösung entsprechend der Clausreaktion:



zu elementarem Schwefel umgesetzt wird. Dieser Schwefel wird anschließend aus der Lösung abfiltriert, wobei der hierfür erforderliche Aufwand einer Fest-Flüssigkeitstrennung bedeutend ist und nachfolgend getrocknet. Wenn kein Schwefelwasserstoff zur Verfügung steht, dann wird vorgeschlagen, diesen durch Reduktion eines Teils des abfiltrierten Schwefels, z.B. mit Methan, zu erzeugen. Auch bei diesem modifizierten Citratverfahren stört die relativ hohe Oxidationsrate von 0,5 bis 1 % Sulfatanfall, bezogen auf das absorbierte Schwefeldioxid.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden  $\text{SO}_2$ -haltige Gase durch Absorption in einer gepufferten, wäßrigen Lösung organischer Säuren und anschließende Austreibung durch thermische Behandlung gereinigt bzw. an  $\text{SO}_2$  aufkonzentriert oder zu einem  $\text{SO}_2$  aufgearbeitet.

Gegenstand der Erfindung gemäß Anmeldung P 26 23 963.4 ist ein Verfahren zur Entfernung von  $\text{SO}_2$  aus Abluft oder Abgasen auf Konzentrationen unter 0,1 Vol.-% durch Absorption in einer gepufferten, wäßrigen Lösung organischer Säuren mit anschließender Regenerierung der Absorptionslösung durch thermische Behandlung, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß

- a) die Gase in einem oder mehreren Wäschern bei Temperaturen um etwa 0 bis  $50^\circ\text{C}$  mit einer wäßrigen auf einen pH-Bereich von etwa 2,8 bis 9, abgepufferten Dicarbonsäurelösung, die eine Konzentration von etwa 10 bis 95 % der Sättigungskonzentration besitzt, gewaschen werden,
- b) anschließend aus der Waschlösung das gelöste  $\text{SO}_2$  bei Temperaturen zwischen etwa  $50^\circ\text{C}$  und dem Siedepunkt des Waschlösung abgetrieben wird und
- c) die so regenerierte Waschlösung nach Abkühlung auf Temperaturen um etwa 0 bis  $50^\circ\text{C}$  zur erneuten Schwefeldioxidabsorption im Kreislauf zurückgeführt wird.

In einer weiteren Ausgestaltung des Verfahrens nach Anmeldung P 26 23 963.4 wurde gefunden, daß nicht nur SO<sub>2</sub>-haltige Abgase mit niedrigen SO<sub>2</sub>-Gehalten gereinigt werden können, sondern auch solche Gase, die einen hohen SO<sub>2</sub>-Anteil besitzen. Ferner können solche Gase mit dem vorliegenden Verfahren auf reines SO<sub>2</sub> aufgearbeitet werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Entfernung von Schwefeldioxid aus Schwefeldioxid-haltigen Gasen auf Konzentrationen unter 0,1 Vol.-% durch Absorption in einer gepufferten, wäßrigen Lösung organischer Säuren mit anschließender Regenerierung der Absorptionslösung durch thermische Behandlung in mehreren Stufen, wobei

- a) die Gase in einem oder mehreren Wäschern bei Temperaturen um etwa 0 bis 50°C mit einer wäßrigen auf einen pH-Bereich von etwa 2,8 bis 9 abgepufferten Dicarbonsäurelösung, die eine Konzentration von etwa 10 - 95 % der Sättigungskonzentration besitzt, gewaschen werden,
- b) anschließend aus der Waschlösung das gelöste Schwefeldioxid bei Temperaturen zwischen etwa 50°C und dem Siedepunkt der Waschlösung abgetrieben wird und
- c) die so regenerierte Waschlösung nach Abkühlen auf Temperaturen um etwa 0 bis 50°C zur erneuten Schwefeldioxid-Absorption im Kreislauf zurückgeführt wird,

nach Patentanmeldung P 26 23 963.4, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß solche Gase, die mehr als 20 Vol.-% Schwefeldioxid enthalten, einer Behandlung nach den Stufen a - c unterworfen werden.

Als gut wasserlösliche Dicarbonsäuren werden z. B. Phthalsäure, Maleinsäure, Malonsäure, sowie Glutarsäure einzeln oder im Gemisch als Absorptionslösung verwendet.

Mit Hilfe dieses Verfahrens kann der Endgehalt von SO<sub>2</sub>-

haltigen Gasen, auch schwankender Zusammensetzung, kontinuierlich zwischen etwa 0,02 und 0,1 Vol.-% gehalten werden. Die Waschsäure im Wäscher, z. B. einer Gegenstromkolonne wird auf pH-Werte vom sauren bis in den schwach basischen Bereich abgepuffert, üblicherweise auf einen pH-Bereich von etwa 2,8 bis 9. Bevorzugt ist der pH-Bereich von 3,5 bis 6,5. Dabei bilden sich bei einer Abpufferung auf pH-Werte über 7 geringe Mengen an Salzen, die bei einer Ausschleusung eines Teils der Absorptionslösung entfernt werden können. Die Pufferung erfolgt mit Alkalien, wobei hierfür alle alkalisch reagierenden Carbonate und Hydroxyde in gelöster oder fester Form verwendet werden können. Aus Wirtschaftlichkeitsgründen dürften jedoch vorzugsweise Natrium-, und/oder Kaliumhydroxide bzw. Carbonate verwendet werden.

Die Dicarbonsäurelösung besitzt eine Konzentration zwischen etwa 10 und 95 % der Sättigungskonzentration bei den angewendeten Temperaturen, vorzugsweise zwischen 40 und 90 %, ganz besonders bevorzugt um 75%. Die Waschlösung besitzt Temperaturen zwischen 0 und 50°C, vorzugsweise zwischen 20 und 25°C. Als Dicarbonsäuren werden Phthalsäure, Maleinsäure, Malonsäure oder Glutarsäure einzeln oder in beliebigen Mischungen verwendet. Bevorzugt wird sogenannte undestillierte Glutarsäure, die ein Gemisch von etwa 40 - 60 % Glutarsäure, 15 - 30 % Adipinsäure und etwa 20 - 40 % Bernsteinsäure darstellt, verwendet. Das gelöste Schwefeldioxid wird bei erhöhten Temperaturen, d. h. oberhalb etwa 50°C aus der Lösung abgetrieben. Die obere anwendbare Temperatur hängt von der Zusammensetzung der Lösung ab, sollte deren Siedepunkt jedoch nicht überschreiten. Vorzugsweise werden Temperaturen um etwa 85 bis 120°C angewendet.



Selbstverständlich ist es auch möglich, das Abtreiben bei vermindertem Druck durchzuführen, wodurch sich natürlich die angegebenen Temperaturen entsprechend ändern. Die Lösung wird, um die Prozeßenergie niedrig zu halten, möglichst in vorgeschalteten Wärmeaustauschern vorerwärmt, bevor das Schwefeldioxidgas in einem Abtreiber wieder ausgetrieben wird. Als Abtreiber wie auch als Wäscher können die gängigen und bekannten Apparaturen eingesetzt werden. Natürlich ist es bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auch möglich, nicht nur jeweils einen Wäscher und Abtreiber, sondern jeweils mehrere sowohl parallel als auch hintereinander zu betreiben. Zur Verbesserung der Austreibung wird bevorzugt Wasserdampf oder Inertgas von unten in einen Gegenstromapparat eingespeist. Wasserdampf zum Beispiel wird dafür in einer Menge von ca. 0,01 bis 0,4 kg/l zu desorbierender Lösung, bevorzugt von 0,1 bis 0,3 kg/l, besonders bevorzugt um 0,2 kg/l verwendet. Die Waschlösung besitzt nach Verlassen des Desorbers einen Rest-Schwefeldioxid-Gehalt von etwa 2 bis 40 g SO<sub>2</sub>/l, bevorzugt etwa 10 bis 20 g SO<sub>2</sub>/l und wird als regenerierte Waschlösung wieder der Absorptionsapparatur zur erneuten Schwefeldioxidbeladung im Kreislauf zugeführt. Gegebenenfalls muß hierbei eine Korrektur des pH-Wertes durch Alkalizugabe vorgenommen werden, entsprechend z. B. einer eventuellen, geringfügigen Sulfatbildung. Dabei ist gegebenenfalls auch eine Auffrischung der Waschlösung mit Frischwaschlösung möglich.

In der Absorptionslösung oxidieren sich von dem zwischenzeitlich bei der Absorption gebildeten Sulfit auch mit Dicarbonsäuren als Waschmittel unvermeidlich geringe Mengen zu Sulfat. Um diese Oxidation soweit wie möglich zu vermeiden, wird die Konzentration an Schwermetallionen, wie z. B. Eisen, Kupfer, Kobalt, die die Oxidation katalysieren, niedrig gehalten, bevorzugt um oder unter 10<sup>-6</sup>

mol/l. Aus diesem Grund werden auch Apparaturen und Leitungen bevorzugt aus nichtmetallischen Werkstoffe, z. B. Kunststoff oder Glas und Wärmeaustauschflächen bevorzugt aus Graphit, Titan oder Tantal eingesetzt. Weiterhin können der Lösung alle bekannten Mittel, z. B. Leim oder Chelate zugesetzt werden, die die freie Konzentration an Schwermetallionen erniedrigen.

Überraschenderweise eignet sich dieses Verfahren nicht nur zur Reinigung von  $\text{SO}_2$ -haltigen Abgasen, die üblicherweise zwischen 0,1 und maximal 20 % Schwefeldioxid enthalten, sondern auch zur Reinigung von Gasen mit einem höheren Anteil an  $\text{SO}_2$ . Ferner dient das Verfahren zur Aufkonzentrierung von  $\text{SO}_2$  oder zur Aufarbeitung auf reines  $\text{SO}_2$ .

Das mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens in reiner Form gewonnene  $\text{SO}_2$  kann dann der jeweils vorgesehenen Verwendung zugeführt werden, z. B. als Ausgangsgas oder Mischgas bei einer Schwefelsäureproduktion dienen oder in reiner Form verflüssigt werden. Solche höherprozentigen Schwefeldioxid-haltigen Gase fallen bei den verschiedensten chemischen Prozessen in industriellen Verfahren und Verbrennungsvorgängen an.

So können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren z. B. Röstgase, die unter Zubrennung von Schwefel als Heizquelle entstehen, auf reines  $\text{SO}_2$  aufgearbeitet werden. Höherprozentige Gase fallen auch bei einer Röstung mit an Sauerstoff angereicherter Luft an. Auch die bei Entschwefelungsanlagen anfallenden Gase können, nachdem ein gegebenenfalls vorhandener  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalt durch eine geeignete Verbrennung in  $\text{SO}_2$  überführt wurde, nach dem vorliegenden Verfahren aufkonzentriert oder zu reinem  $\text{SO}_2$  aufgearbeitet werden. Weitere stark  $\text{SO}_2$ -haltige Gase fallen z. B. bei der mit Sauerstoff angereicherten Röstung von calcinierten Sulfaten, z. B.  $\text{FeSO}_4$ , an oder bei der Zersetzung von Sulfiten, die aus Abgaswäschen erhalten werden und können, gegebenenfalls nach einer Gaswäsche, z. B. mit Schwefelsäure, aufgearbeitet werden.

Le A 17 828

809830/0261<sup>8</sup>

- 18 SO<sub>2</sub>-haltiges Kondensat
- 19 Zuführung
- 20 Ausschleusung

Das Verfahren wird an einem Beispiel (Fig.) noch weiter erläutert.

Beispiel

(Fig. ). Abluft (1) mit 27 Vol.-% Schwefeldioxid wird in einer Gegenstromkolonne (2), z.B. einer Bodenkolonne mit 25 Böden, bei 20°C mit einer 35 %igen, wäßrigen Lösung technischer Glutarsäure (3), die mit Natronlauge auf pH 5.8 eingestellt ist, ausgewaschen. Bei einem Verhältnis von 6 l Lösung/m<sup>3</sup> Abluft wird das Schwefeldioxid bis auf 0,1 Vol% SO<sub>2</sub> am Austritt (4) aus der Abluft entfernt. Die mit 145 g SO<sub>2</sub>/l-Lösung aus der Kolonne (2) ablaufende Waschlösung (5) wird im Wärmetauscher (6) im Gegenstrom zur regenerierten Waschlösung (7) auf 85°C vorgewärmt und dann mit den Brüden (8) der Regenerierkolonne (9) im Wärmetauscher (10) annähernd auf Siedetemperatur gebracht. Diese so vorgewärmte Lösung (11) wird im Gegenstrom in der Kolonne (9) mit Frischdampf (12) im Verhältnis 0,2 kg Frischdampf (12) zu 1 l Lösung (11) regeneriert, wobei das Schwefeldioxid wieder bis auf 20 g SO<sub>2</sub>/l Lösung (7) abgetrieben wird. Die Lösung (7) wird im Wärmetauscher (6) auf 35°C, und dann im Nachkühler (13) mit Kühlwasser (14) auf 20°C abgekühlt, und läuft als regenerierte Waschlösung (3) im Kreislauf der Absorptionskolonne (2) zu.

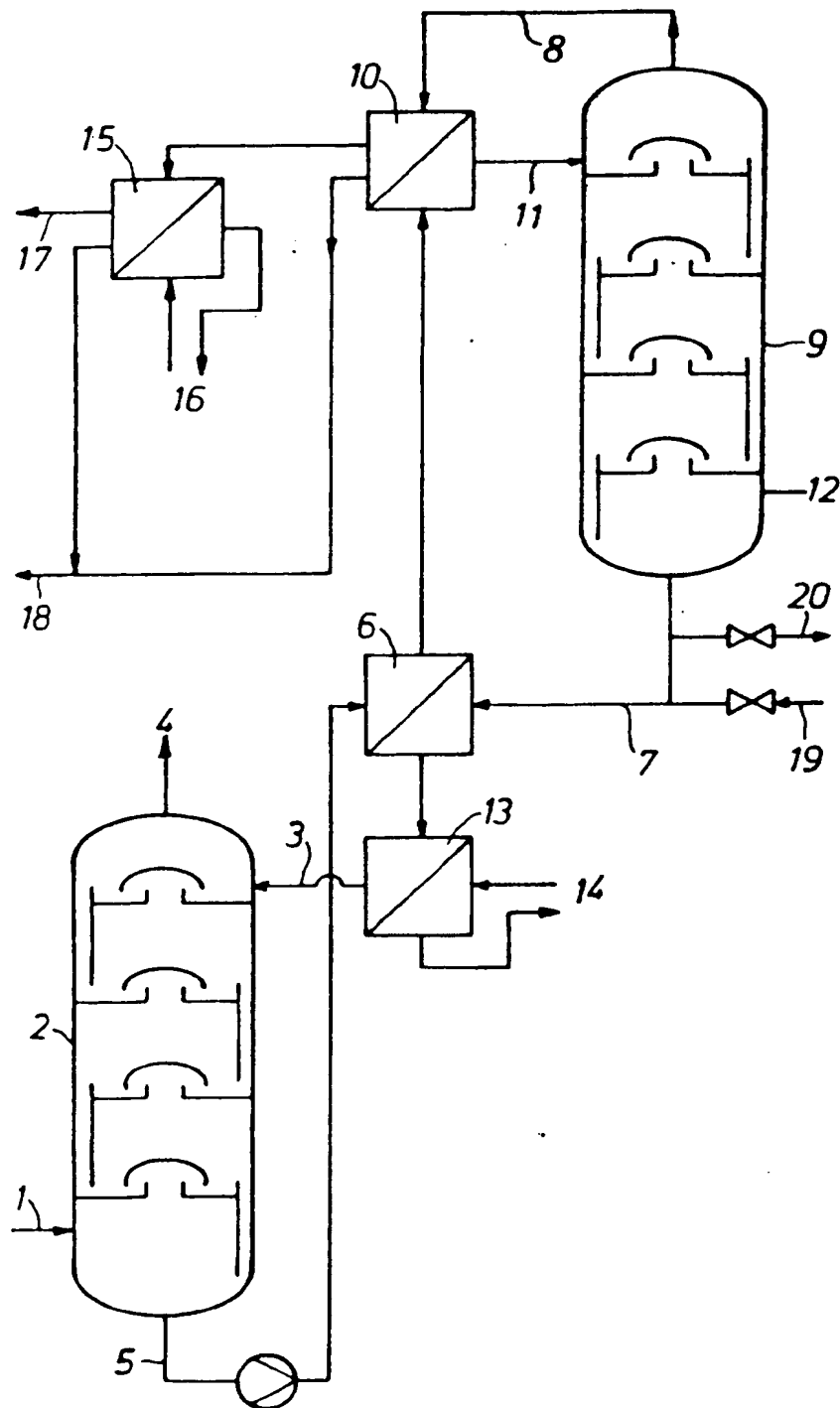
Das die Kolonne (9) oben verlassende Schwefeldioxid-Dampf-gemisch (8), mit 15,3 Vol.% SO<sub>2</sub>, wird im Wärmetauscher (10) teilkondensiert und dann im nachfolgenden Restkondensator (15) mit Kühlwasser (16) auf 30°C abgekühlt. Das noch 4,5 Vol.% Wasserdampf enthaltende Schwefeldioxid-Gas (17) gelangt in die Weiterverarbeitung. Das schwefeldioxidgesättigte Kondensat (18) aus den Wärmetauschern (10) und (15), in einer Menge von 1.2 kg/m<sup>3</sup> Abgas (1), gelangt ebenfalls in eine Aufarbeitung.

Bei der beschriebenen Fahrweise bleibt die Glutarsäurekonzentration im Waschmittelkreislauf konstant. Da auch bei dem neuen Verfahren ein geringer Anteil des Sulfits in der Waschlösung zum Sulfat oxidiert, muß ein Teilstrom (20) ausgeschleust und frische Lösung sowie Natronlauge zum Konstanthalten des pH-Wertes bei (19) zugeführt werden. Diese Mengen sind jedoch um mehr als eine Größenordnung kleiner als bei den bekannten, mit Citratlösungen arbeitenden, Verfahren. Um die kleine Oxidationsrate zu erreichen, ist es auch erforderlich, daß die Konzentration an Eisen und anderen Oxidationskatalysatoren (z.B. Kobalt, Kupfer) in der Lösung kleiner als  $10^{-6}$  mol/l gehalten wird. Daher sind die Kolonnen (2) und (9) sowie die Leitungen aus nichtmetallischen Werkstoffen, und die Wärmetauscherflächen der Apparate (6), (10) und (13) aus Graphit, Titan oder Tantal hergestellt.

-15-  
2702583

Nummer:  
Int. Cl.2:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

27 02 583  
B 01 D 53/14  
22. Januar 1977  
27. Juli 1978



809830/0261